

CeFe₄Sb₁₂, RCo₄As₁₂ の原子振動シミュレーション

その他（別言語等） のタイトル	Simulated Vibration of Atoms in CeFe ₄ Sb ₁₂ and RCo ₄ As ₁₂
著者	澤口 直哉, 福士 明宏, 伊端 優祐, 関根 ちひろ, 佐々木 眞
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	63
ページ	9-12
発行年	2014-03-18
URL	http://hdl.handle.net/10258/2822

CeFe₄Sb₁₂, RCo₄As₁₂ の原子振動シミュレーション

その他（別言語等） のタイトル	Simulated Vibration of Atoms in CeFe ₄ Sb ₁₂ and RCo ₄ As ₁₂
著者	澤口 直哉, 福士 明宏, 伊端 優祐, 関根 ちひろ, 佐々木 眞
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	63
ページ	9-12
発行年	2014-03-18
URL	http://hdl.handle.net/10258/2822

CeFe₄Sb₁₂, RCo₄As₁₂ の原子振動シミュレーション

澤口 直哉^{*1,*2}, 福士 明宏^{*3}, 伊端 優祐^{*3}, 関根 ちひろ^{*1,*2}, 佐々木 眞^{*1,*2}

Simulated Vibration of Atoms in CeFe₄Sb₁₂ and RCo₄As₁₂

Naoya SAWAGUCHI ^{*1,*2}, Akihiro FUKUSHI ^{*1,*2}, Yusuke IBATA ^{*1,*2}

Chihiro SEKINE ^{*1,*2}, and Makoto SASAKI ^{*1,*2}

(原稿受付日 平成 25 年 9 月 30 日 論文受理日 平成 26 年 1 月 24 日)

Abstract

Molecular dynamics simulations for the skutterudite compounds: CeFe₄Sb₁₂ and RCo₄As₁₂ are performed, and the rattling oscillation of *R* atom was reproduced, and the wavenumber of the oscillation was evaluated.

Keywords : skutterudite, molecular dynamics, rattling, velocity autocorrelation, power spectrum

1 はじめに

スカッテルダイト CoAs₃ はカゴ状物質であり, CoAs₃ のカゴ部分に希土類元素 *R* を充填した構造をもつ充填スカッテルダイト化合物 RT₄X₁₂(図 1)は, 希土類元素 *R*, 遷移金属元素 *T*, プニクトゲン元素 *X* の選択自由度が高く, *R*, *T*, *X* の組み合わせにより物性が多様に変化するために興味をもたれ, 合成ならびに物性評価が精力的に進められている⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾. *R* と隣接する *X* との間の相互作用が弱い⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾ため, *R* 原子は結晶格子の熱振動とはモードの異なるラットリング振動と呼ばれる独特の運動をしていると考えられている. ラットリング振動は結晶格子による熱の伝播を妨げ, 充填スカッテルダイト化合物の熱伝導度を低下させると考えられている. これを応用して比較的高い電気伝導性を維持しつつ熱伝導を抑制できると, 熱電性能が向上するため, 充填スカッテルダイト化合物を応用した実用的な熱電デバイス材料の開発が期待されている. しかし *R* 原子がラットリング振動を生じる条

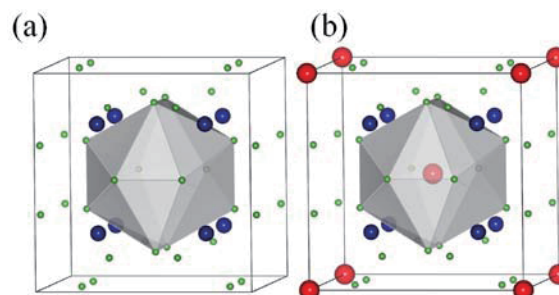


図 1 スカッテルダイト(a)と充填スカッテルダイト(b)の結晶構造 小球: プニクトゲン原子 *X*, 中球: 遷移金属原子 *T* (a,b に共通), 大球: 充填原子 *R* (b)

件やラットリング振動の特性と熱伝導の詳細な関係は, 未だ十分に解明されていない. *R* 元素を系統的に変えた化合物の合成が試みられているが, 一部の充填スカッテルダイト化合物は高压合成が必要である⁽¹⁾⁽³⁾など, 試料を揃えるのは容易ではない. また膨大な *R*, *T*, *X* の組み合わせから熱電特性が最も優れた物質を探し出すためにも工夫が要る.

「希土類研究プロジェクト」では異なるグループ間の研究協力の推進を掲げていたが, 本研究はタスク「カゴ状希土類化合物における局在非調和フォノンによる熱伝導率低減機構の解明」の下で行われた, 合成と構造・物性解析を専門とするグループと分子シミュレーションを専門とするグル

*1 室蘭工業大学 もの創造系領域

*2 室蘭工業大学 環境調和材料工学研究センター

*3 室蘭工業大学 機械創造工学系専攻

ープの共同研究であり, 分子動力学(MD)法の充填スクッテルダイト化合物への適用を試みている. シミュレーションは合成が難しい化合物も扱えるため, 充填スクッテルダイト化合物の系統的な理解に寄与することが目標である. 本稿では試みたシミュレーションの概要を紹介する.

2 シミュレーション手法

MD 法は 50 年以上に亘って発達してきた分子シミュレーションの 1 手法であり, 物質中の原子の運動をシミュレートする方法である. 最近は第一原理量子計算を組み合わせた第一原理 MD 法の利用が増えている. これに対し, 従来の MD 法は古典的 MD 法と呼ばれている. 古典的 MD 法は原子(イオン)間相互作用ポテンシャルを定め, それに基づいて原子の動きをシミュレートするが, 人為的に与える原子間相互作用ポテンシャルに議論の余地が残ること, 物質の電子状態の情報が得られないことが欠点である. 一方, 第一原理 MD 法は計算コストが高いために現実的な計算時間の範囲では百数十原子程度を対象としたシミュレーションしか実施できないのに比して, 古典的 MD 法は数千~数万個の独立した原子の運動を扱え, シミュレートする時間も第一原理 MD 法より長くできる利点をもつ. 例えば, 充填スクッテルダイト化合物の R サイトに欠陥がある場合を検討したければ, 計算対象のモデルは結晶単位格子のスーパーセルを組み, 原子数を多くする必要がある. 本研究では古典的 MD 法で数千原子からなるモデルを扱った.

MD 法を金属酸化物に適用する場合, 酸化物イオン O^{2-} は陰イオンであり, 一方の金属は陽イオンとして扱う. この場合の原子(イオン)間相互作用力は静電力が支配的であり, 式(1)に示す Born-Mayer-Huggins (BMH)型ポテンシャル関数を用いている.

$$U_{ij}^{BMH}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_0 b_{ij} \exp\left(\frac{a_{ij} - r_{ij}}{b_{ij}}\right) - \frac{c_{ij}}{r^6} \quad (1)$$

ここで U_{ij} は距離 r_{ij} にある原子 i と j の間に作用する力がもたらすポテンシャルエネルギーであり, 右辺第 1 項から順に静電力項, 近接反発力項, ファン・デル・ワールス力項からなる. a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} は変数であり, 元素対 ij 毎に適切な値を決める必要が

ある. 原子 i が感じるポテンシャルは式(1)の j についての総和で求める. 原子間相互作用に引力項を追加したい場合は, 式(2)の Morse 型ポテンシャル関数を加えることがある.

$$U_{ij}^{Morse}(r_{ij}) = D_{ij} [\exp(-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)) - 2\exp(-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*))] \quad (2)$$

ここで D_{ij} , β_{ij} , r_{ij}^* は元素対毎に決める変数である. BMH 型と Morse 型のポテンシャルはどちらも多体間相互作用を含まない 2 体間相互作用ポテンシャルであり, 分子シミュレーションではこれが基本形である.

スクッテルダイト化合物は電気伝導性を有し, イオン性物質ではない. しかし, 充填原子 R を 2 価あるいはその他の価数の陽イオンとして扱っている報告が多い. もし R を陽イオンとするなら隣接する X を陰イオンとするのが妥当と考えられるが, そのままでは結晶中の $X-X$ 結合は静電反発によって形成されないと予想される. そこで, まずは R, T, X の価数はすべてゼロと仮定し, BMH 型を外し, Morse 型ポテンシャル関数のみを用いることにした. なお, 同様の設定による研究として Huang ら⁽⁵⁾の報告がある.

3 $CeFe_4Sb_{12}$, RCo_4As_{12} の原子振動解析

熱電性能指数が高いことが知られている $CeFe_4Sb_{12}$ のシミュレーションの結果を示す(図 2). まず 300 K, 0.1 MPa の設定で $CeFe_4Sb_{12}$ のシミュレーションを実施し, 格子定数や結晶格子の形状が解析データ⁽⁶⁾と一致するよう, 式(2)の各変数の調整を繰り返し, 変数の組の最適化を図った. 結果として格子定数をほぼ再現する原子間相互作用ポテンシャル関数を定めることができた.

$CeFe_4Sb_{12}$ の格子振動は, 原子の速度自己相関関数へ Wiener-Khintchine の定理を適用してパワースペクトルを計算して考察した. 式(3)に原子 i の速度自己相関関数 V_s を, 式(4)にパワースペクトル $S(\omega)$ の計算式を示す.

$$V_s(\tau) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\mathbf{v}_i(\tau) \cdot \mathbf{v}_i(0)] \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} V_s(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau \quad \dots\dots (4)$$

ここで、 $\mathbf{v}_i(\tau) \cdot \mathbf{v}_i(0)$ は原子 i の時刻 τ と時刻 0 における速度ベクトルの内積であり、 N は計算対象とする原子数である．本研究では元素毎に V_s を求めており、 N は MD セル中の各元素の個数になる．式(4)のパワースペクトルの定義は、ラマン分光スペクトルや赤外分光スペクトルの分子分光学の理論とは一致しない．しかし、パワースペクトルは結晶中の個々の原子の運動に由来するため、結晶格子振動と相関を示すと考えて良く、分光スペクトルとの比較は意味がある．図 2(a) は CeFe₄Sb₁₂ について 300 K の設定で MD シミュレーションを実施し、元素毎に計算した速度自己相関関数、(b) はそのパワースペクトルである．(a) に見られる Ce の速度自己相関関数は長周期で振動しながら緩やかに減衰

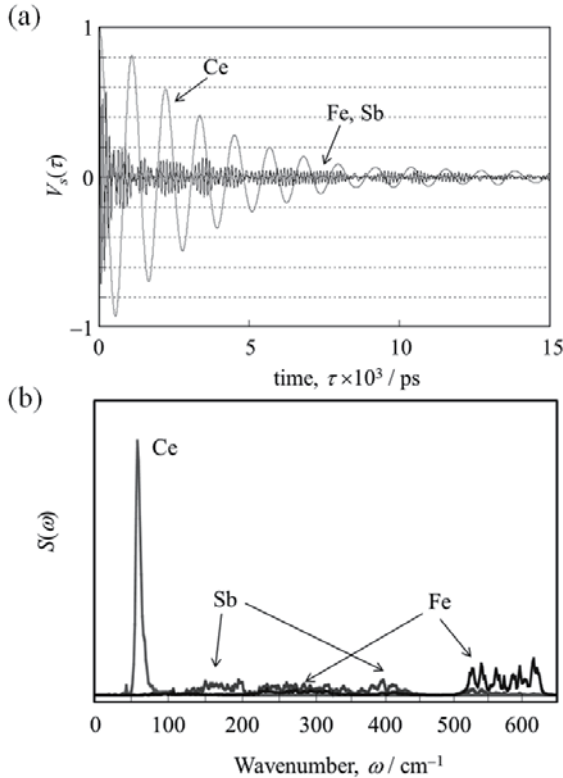


図2 設定温度 300 K の MD シミュレーションから得られた CeFe₄Sb₁₂ の速度自己相関関数(a)とパワースペクトル(b)

しており、明らかに Fe や Sb とは異なっている．これから計算した(b)の Ce のパワースペクトルは 60 cm⁻¹ に高い強度のピークが 1 つあるだけで、Fe や Sb のパワースペクトルとは形状、波数共に異質である．Fe と Sb のパワースペクトルは 100 cm⁻¹ 以上の波数域にほぼ重なって表れ、これらは Fe-Sb, Sb-Sb 結合を介する格子振動に対応していると考えられる．60 cm⁻¹ に Fe と Sb のスペクトルが見ら

れないことも考え併せると、Ce の運動が格子振動から孤立したラットリング振動であることが示唆される．Feldman ら⁽⁷⁾は Ce_{0.9}Fe₄Sb₁₂ の中性子非弾性散乱測定で 56 cm⁻¹ のピークをラットリングに対応したものと解釈しており、本研究の結果と整合する．

CoAs₃ は FeSb₃ よりも格子定数が小さく、充填型 RCo₄As₁₂ は合成報告がない．しかし、低い充填率の R_xCo₄As₁₂, ($x < 1$) は合成できる可能性を否定できず、この場合も充填原子が狭いカゴ状構造の中でもラットリング振動をするのかどうかに興味をもたれる．そこで充填率を変えたモデル結晶を用意し、CoAs₃ と Ce_xCo₄As₁₂ の MD シミュレーションを試みた．

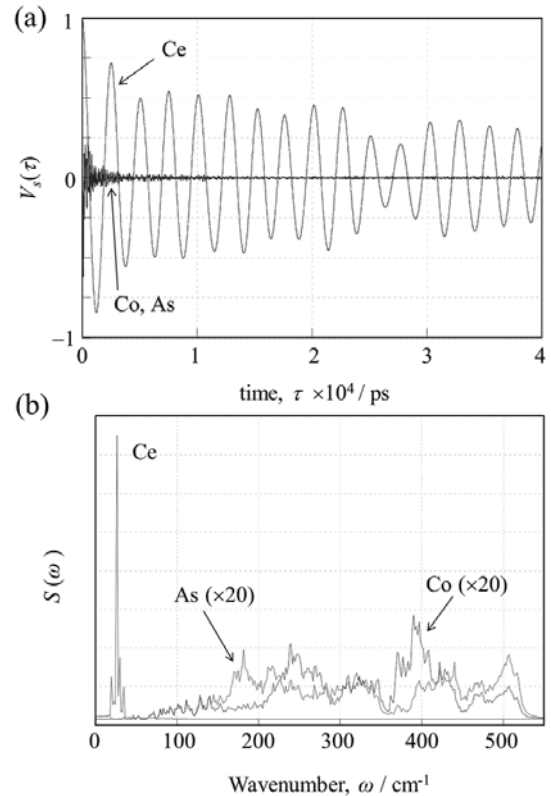


図3 設定温度 300 K の MD シミュレーションから得られた CeCo₄As₁₂ の速度自己相関関数(a)とパワースペクトル(b)

図 3(a) は CeCo₄As₁₂ の元素毎の速度自己相関関数、(b) は CeCo₄As₁₂ のパワースペクトルである．シミュレーションは 300 K 設定で行った．Co と As のスペクトルは、どちらも 50 cm⁻¹ から 520 cm⁻¹ の範囲に分布し、この分布は別途行った CoAs₃ のシミュレーション結果と同様であった．このスペクトルは Co-As, As-As 結合に関連した格子振動に対応していると考えられる．一方、Ce のパワース

ペクトルは、 30 cm^{-1} に強度の強いピークを示し、この波数に Co と As のスペクトルは見られない。これらは $\text{CeCo}_4\text{As}_{12}$ が合成できた場合、Ce がラットリング振動を示す可能性を示唆している。充填率 x が 0.1 や 0.3 の場合についても MD シミュレーションを実施しパワースペクトルを求めたが、Ce のパワースペクトルには完全充填の結晶との違いは見られなかった。よって、 CoAs_3 に Ce を少しでも充填できれば、ラットリング振動による熱伝導度の低減が生じる可能性が考えられるが、より詳細な解析法の開発と検討が必要である。

4 おわりに

充填スクッテルダイトのラットリング振動に相当すると考えられる特有の原子挙動が MD シミュレーションにおいても解析可能であることが示唆された。また、MD シミュレーションの結果において、ラットリング様の振動がカゴ状サイトの中心に重心をもつ on-center であることも明らかにできている。しかし、いくつか重要な課題も残っている。まず、原子間相互作用ポテンシャルの適正化が重要である。各元素のイオン性の調査・検討が必要であり、現在量子化学計算から各元素の電荷の情報を得ることを試みている。また、スクッテルダイト化合物中の $X-X$ 結合距離は 2 通りあるにも関わらず、本研究では 2 体間相互作用モデルを適用しているため、 $X-X$ 結合距離は 1 通りになっている。このような結晶構造の歪みが原子振動の評価に及ぼす影響の検討も必要である。

本研究の議論や考察、残されている問題点の洗い出しには、「希土類研究プロジェクト」の事業として開催された「プロジェクト講演会」⁽⁸⁾⁽⁹⁾における招聘講師による講演、並びに 2 研究グループの合同ゼミナールにおける議論が大いに参考になっ

た。今後も試料合成や物性評価の情報を受けながら、シミュレーションからも有意義な知見を提供できるよう研究を進めていく予定である。

参考文献

- (1) 関根ちひろ, 城谷一民, スクッテルダイト化合物の高圧合成と物性, 高圧力の科学と技術, **13** (2003) p176-182.
- (2) 木方邦宏, 関根ちひろ, 城谷一民, 李 哲虎, 伊藤英司, 重希土類を含む充填スクッテルダイト化合物の高圧合成と物性, 室蘭工業大学紀要 **54** (2004) p109-117.
- (3) 関根ちひろ, スクッテルダイト化合物の高圧下における結晶成長, 高圧力の科学と技術, **16** (2006) p336-341.
- (4) C. Sekine, H. Ando, Y. Sugiuchi, I. Shirotni, K. Matsuhira, and M. Wakeshima, Magnetic Properties of Filled Skutterudite Phosphides with Heavy Lanthanides Synthesized under High Pressure, J. Phys. Soc. Jpn., **77** Suppl. A (2008) p135-141.
- (5) B. Huang, and M. Kaviani, Filler-reduced phonon conductivity of thermoelectric skutterudites: Ab initio calculations and molecular dynamics simulations, Acta Materialia, **58** (2010) p4516-4526.
- (6) D. Bérardan, C. Godart, E. Alleno, E. Leroy, and P. Rogl, Existence, structure and valence properties of the skutterudites $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$, J. All. Comp., **350** (2003) p30-35.
- (7) J. L. Feldman, P. Dai, T. Enck, B. C. Sales, D. Mandrus, and D.J. Singh, Lattice vibrations in $\text{La}(\text{Ce})\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ and CoSb_3 : Inelastic neutron scattering and theory, Phys. Rev. B, **73** (2006) 014306.
- (8) 関根ちひろ, 「希土類に関連した再生可能エネルギー材料科学およびサステイナブル材料開発」プロジェクト講演会ーカゴ状希土類化合物におけるラットリング研究最前線ーの報告, 室蘭工業大学 希土類研究プロジェクト Annual Report **1** (2010) p54-55.
- (9) 関根ちひろ, 「希土類に関連した再生可能エネルギー材料科学およびサステイナブル材料開発」プロジェクト講演会ーカゴ状希土類化合物におけるラットリング研究最前線ーの報告, 室蘭工業大学 希土類研究プロジェクト Annual Report **2** (2011) p33-34.